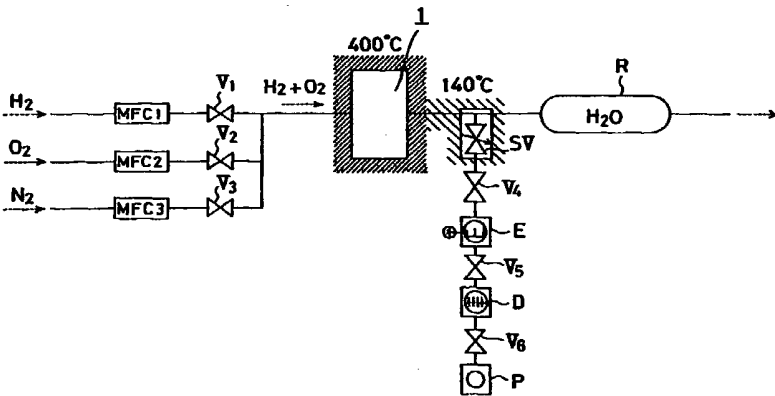




(51) 国際特許分類6 C01B 5/00	AI	(11) 国際公開番号 WO98/57884 (43) 国際公開日 1998年12月23日(23.12.98)		
<table border="0"><tr><td data-bbox="147 373 771 1045">(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02660 (22) 国際出願日 1998年6月12日(12.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/159571 1997年6月17日(17.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 フジキン(FUJIKIN INCORPORATED)[JP/JP] 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 Osaka, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP] 〒980-0813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17-301号 Miyagi, (JP)</td><td data-bbox="771 373 1380 1045">(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 皆見幸男(MINAMI, Yukio)[JP/JP] 川田幸司(KAWADA, Koji)[JP/JP] 池田信一(IKEDA, Nobukazu)[JP/JP] 森本明弘(MORIMOTO, Akihiro)[JP/JP] 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社 フジキン内 Osaka, (JP) 田辺義和(TANABE, Yoshikazu)[JP/JP] 〒358-0041 埼玉県入間市下谷貫905-8 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 杉本丈夫, 外(SUGIMOTO, Takeo et al.) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目1番21号 北浜カタノビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, IL, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02660 (22) 国際出願日 1998年6月12日(12.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/159571 1997年6月17日(17.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 フジキン(FUJIKIN INCORPORATED)[JP/JP] 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 Osaka, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP] 〒980-0813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17-301号 Miyagi, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 皆見幸男(MINAMI, Yukio)[JP/JP] 川田幸司(KAWADA, Koji)[JP/JP] 池田信一(IKEDA, Nobukazu)[JP/JP] 森本明弘(MORIMOTO, Akihiro)[JP/JP] 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社 フジキン内 Osaka, (JP) 田辺義和(TANABE, Yoshikazu)[JP/JP] 〒358-0041 埼玉県入間市下谷貫905-8 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 杉本丈夫, 外(SUGIMOTO, Takeo et al.) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目1番21号 北浜カタノビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, IL, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02660 (22) 国際出願日 1998年6月12日(12.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/159571 1997年6月17日(17.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 フジキン(FUJIKIN INCORPORATED)[JP/JP] 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 Osaka, (JP) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP] 〒980-0813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17-301号 Miyagi, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 皆見幸男(MINAMI, Yukio)[JP/JP] 川田幸司(KAWADA, Koji)[JP/JP] 池田信一(IKEDA, Nobukazu)[JP/JP] 森本明弘(MORIMOTO, Akihiro)[JP/JP] 〒550-0012 大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号 株式会社 フジキン内 Osaka, (JP) 田辺義和(TANABE, Yoshikazu)[JP/JP] 〒358-0041 埼玉県入間市下谷貫905-8 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 杉本丈夫, 外(SUGIMOTO, Takeo et al.) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目1番21号 北浜カタノビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, IL, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書			
(54)Title: METHOD FOR GENERATING WATER FOR SEMICONDUCTOR PRODUCTION (54)発明の名称 半導体製造用水分の発生方法  (57) Abstract A method of generating water for use in semiconductor production which comprises feeding hydrogen and oxygen into a reactor body whose inner wall surface has a platinum coating to heighten the reactivity of the hydrogen and oxygen by the catalytic action of the platinum and instantaneously react the resultant hydrogen and oxygen with each other at a temperature lower than the ignition temperature of the hydrogen-containing mixed gas to thereby generate water without conducting high-temperature combustion, wherein the amount of unreacted hydrogen remaining in the generated water when the reactor for water generation is started and stopped is reduced to thereby enhance the safety of the apparatus for semiconductor production and prevent the inhibition of, e.g., silicon oxide film deposition by the water oxidation method. Specifically, in generating water by feeding hydrogen and oxygen into a reactor body whose inner wall surface has a platinum coating, the feeding of oxygen is initiated first and hydrogen feeding is initiated slightly thereafter. In stopping the water generation by stopping the feeding of hydrogen and oxygen into the reactor body, the feeding of hydrogen is stopped first and oxygen feeding is stopped slightly thereafter.				

(57)要約

本発明は、内部空間の壁面に白金コーティング皮膜を備えた反応炉本体内へ水素と酸素を供給し、白金の触媒作用によって水素及び酸素の反応活性を高めると共に、反応活性を高めた水素と酸素を水素混合ガスの発火温度よりも低い温度下で瞬時に反応させ、高温燃焼することなしに水分を発生させるようにした半導体製造用水分の発生方法に於いて、水分発生用反応炉の起動及び停止時に於ける発生水分内の未反応水素の量を低減させ、半導体製造装置の安全性を高めると共に、水分酸化法によるSi酸化膜付け等が阻害されないようにする。

具体的には、内部空間の壁面に白金コーティング皮膜を備えた反応炉本体内へ水素と酸素を供給して水分を発生させる際には、先ず酸素の供給を開始すると共に、これより若干遅れて水素の供給を開始する。

また、反応炉本体内への水素と酸素の供給を止めて水分の発生を停止させる際には、先ず水素の供給を止めると共に、これより若干遅れて酸素の供給を止める。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TC	ターゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュー・ジージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

半導体製造用水分の発生方法

技術分野

- 本発明は、主として半導体製造設備で用いる水分発生用反応炉の運転方法の改良に関するものである。より具体的には、プロセスチャンバーを用いて所謂水分酸化法（ウェット O_2 酸化法又はスチーム酸化法とも呼ばれる）により、シリコンの酸化膜付けを行なう際の水分の供給に利用されるものである。

背景技術

- 10 近年、半導体素子の製造に於ける熱酸化法による Si の酸化膜付けには、従前の所謂ドライ O_2 酸化法に代って水分酸化法（ウェット O_2 酸化法又はスチーム酸化法とも呼ばれる）が多く利用されている。水分酸化法により形成した Si 酸化膜の方が、ドライ O_2 酸化法により形成した Si 酸化膜より絶縁強度やマスク効果等の点で優れているからである。
- 15 ところで、出願人は先きに、前記水分酸化法による Si 酸化膜付けに使用する超高純度水の供給源として、図10に示す如き構造の水分発生用反応炉を開発し、日本国特許出願平成8年（1996年）第242246号としてこれを公開している。

- 即ち、上記図10の反応炉本体1は、ガス供給用継手4及び水分ガス取出用継手5を備えた耐熱性の炉本体部材2、3と、反応炉本体1の内部に両炉本体部材2、3のガス供給通路4a及び水分ガス出口通路5aと対向状に設けた入口側反射板9及び出口側反射板12と、反応炉本体1の内部中央に設けたフィルタ10と、炉本体部材3の内壁面に設けた白金コーティング皮膜13等とから形成されている。

- 25 また、前記白金コーティング皮膜13は、炉本体部材3の内壁面に形成した TiN 等の窒化物からなるバリヤー皮膜13aの上に、蒸着工法やイオンプレーティング工法等によって白金皮膜13bを固着することにより形成さ

れている。

而して、ガス供給通路 4 a を通して反応炉本体 1 の内部へ供給された水素及び酸素は、入口側反射板 9、フィルタ 10 及び出口側反射板 12 から成る拡散用部材 8 によって拡散され、白金コーティング皮膜 13 と接触する。また、白金コーティング皮膜 13 と接触した酸素及び水素は、白金の触媒作用によって反応性が高められ、所謂ラジカル化された状態となる。更に、ラジカル化された水素と酸素は、水素混合ガスの発火温度よりも低い温度下で瞬時に反応をし、高温燃焼をすることなしに水分を生成する。

前記図 10 の反応炉本体 1 は、水分発生装置の大幅な小型化が図れ、しかも、より高い反応性と応答性の下で、標準状態への換算値で 1000 cc/min (以下 1000 sccm と表示する) を越える量の超高純度水や超高純度水と酸素との混合ガスを得ることができ、半導体製造技術の分野に於いて画期的な注目を集めているものである。

例えば、反応炉本体 1 の外径を約 $134\text{ mm}\phi$ 、厚さを約 70 mm 、内容積を約 490 cc とし、これに $\text{H}_2\ 1000\text{ sccm} + \text{O}_2\ 1000\text{ sccm}$ (ケース A) 又は $\text{H}_2\ 1000\text{ sccm} + \text{O}_2\ 500\text{ sccm}$ (ケース B) 若しくは $\text{H}_2\ 1500\text{ sccm} + \text{O}_2\ 500\text{ sccm}$ (ケース C) の割合で原料ガスを供給した場合には、反応炉温度が約 400°C の条件下に於いて約 99% の水分発生反応率でもって、約 1000 sccm の水分と O_2 の混合ガス (ケース A)、約 1000 sccm の水分 (ケース B) 若しくは約 1000 sccm の水分と H_2 の混合ガス (ケース B) が安定して得られる。

図 11 は、前記反応炉本体 1 の炉温度約 400°C に於ける水分発生反応率の経時変化を示すものであり、原料ガスが酸素リッチ (ケース A) 又は水素リッチ (ケース C) なガスであっても、約 $98.5\sim 99.0\%$ の水分発生反応率の下で超高純度水を安定して生成することができる。

しかし、前記反応炉本体 1 による水分発生にも解決すべき問題が多く残されており、その中でも第 1 の問題は、安全性に関する問題である。

即ち、反応炉本体 1 の温度が約 400℃以下、水分発生量が約 1000 sccm 以上の条件下に於いては、前記水分発生反応率を約 99.0% 以上に上昇させることが困難であり、約 1% 程度の未反応の酸素や水素が生成した水分中へ混入することになる。その結果、水素を含まない純水のみ又は水素を含まない純水と酸素のみの混合物を取り出すことができず、混合物が流入する酸化炉内に於ける水素の燃焼に起因する危険性を皆無に出来ないと言う問題がある。

第 2 の問題は、酸素と水素の水分発生反応の応答性の問題である。即ち、仮りに、何らかの方法で定常運転時に於ける水分発生反応率を約 99.8% 位にまで上昇させ、酸化炉内へ流入する未反応水素を極く微量に押えることができたとしても、反応炉本体 1 の起動時や停止時に常に高反応率が得られるとは限らず、酸化炉内への未反応水素の流入量が増加すると云う虞れがある。

図 12 の時間 J の部分は、水素と酸素を同時に図 10 の反応炉本体 1 内へ供給した場合及び同時に反応炉本体 1 内への供給を停止した場合の水分発生応答性（発生水分内の O_2 、 H_2 及び発生水分の過渡的な変化）を Q-mass を用いて測定した結果を示すものであり、原料ガスの供給開始時と供給停止時の両方に亘って、発生水分内に未反応 H_2 のピーク値 A_1 、 A_2 が顕れることが示されている。

尚、図 12 の測定時に於ける水分発生条件は、 H_2 1000 sccm、 O_2 600 sccm (O_2 20% 過剰)、反応炉温度 400℃であった。また、図中の N_2 ガスは、反応炉本体 1 内のパージ用ガスであり O_2 及び H_2 の供給又は遮断と同時に遮断又は供給され、その流量は約 1000 sccm である。

前記 H_2 及び O_2 の供給開始時及び供給停止時に発生水分内に未反応 H_2 のピーク値 A_1 、 A_2 が顕れる原因については、未だ十分に解析されていないが、 H_2 の過剰率が高い原料ガスの場合ほど、前記未反応 H_2 のピーク

値 A_1 、 A_2 が高かくなることが判っている。

ところで、水分発生反応炉の起動時や停止時に、前述の如く発生水分中に未反応 H_2 のピーク値が顕れると云うことは、それだけ生成水を受け入れるシリコン酸化炉等の危険性が増大すると云うことであり、見過すことのでき

5 ない問題となる。

そこで、本願発明者等は、水分発生反応炉の起動及び停止時に発生水分内に表われる未反応 H_2 のピーク値について、その発生の原因並びに発生の防止策等を見い出すべく各種の試験を行なった。そして、これ等の各種試験を通して、水分発生時には水素の供給を酸素の供給より遅らせ、また、水分発生

10 生の停止時には逆に水素の供給停止を酸素の供給停止よりも早めることにより、発生水分内に顕われる水素のピーク値を引下げ得ることを知得した。

しかし、水分発生の開始時に水素の供給を遅らせた場合には、未反応 O_2 が酸化炉内へ流入することになり、Si素子は所謂ドライ O_2 酸化法によって酸化膜付けされることになる。その結果、完全な水分酸化膜法によるSi

15 の酸化膜付けが行えなくなると云う問題が生ずる。

また、水分発生の停止時に水素の供給を早目に停止させた場合には、Si酸化膜の方は既にその形成が殆んど終わっているため膜形成に対する悪影響は少ないと想定される。しかし、この場合には O_2 の損失量が増加するうえ、酸化炉の稼働率が低下すると云う問題がある。

20 発明の開示

本願発明は、図10のような新規な水分発生用反応炉を用いた半導体製造用水分の発生に於ける上述の如き問題、即ち①Si酸化炉の安全性を高めるため、水分発生の開始時に H_2 の供給開始時間を過大に遅らせると、ドライ O_2 酸化法によるSi酸化膜付けが先行することになり、高品質なSi酸化

25 膜が得られないこと、及び②同様に、水分発生の停止時に H_2 の供給停止を O_2 の供給停止より早めた場合には、 O_2 の消費量が増大するうえ酸化炉の稼働率が低下すること、等の問題を解決せんとするものであり、水分発生用

- 反応炉の起動時には O_2 の供給開始より必要最小限の時間だけ遅れて H_2 の供給を開始すると共に、水分発生の停止時には、 O_2 の供給停止よりも必要最小限の時間だけ早目に H_2 の供給を停止することにより、未反応 H_2 の過大な混入を有効に防止してSi酸化炉の安全性を高めると共に、形成された
- 5 Si酸化膜の品質低下を防ぎ、加えて O_2 消費量の増大等を防止できるようにした半導体製造用水分の発生方法を提供せんとするものである。

前記課題の解決を図るため、本願発明者は図1に示す如き水分発生応答性の実験装置を構成し、各種の O_2 と H_2 の混合ガスについて水分発生反応炉の起動時及び停止時に於ける水分発生の応答特性を調査した。

- 10 即ち、図1に於いて1は反応炉本体であって、前記図10に記載の反応炉本体を用いている。また、 $MFC_1 \sim MFC_3$ はマスフローコントローラ、 $V_1 \sim V_6$ はバルブ、SVは吸入量調整弁、EはQ-mass、Pは真空ポンプ（ロータリーポンプ）、Dはターボ分子ポンプ、Rは水分捕集タンクである。尚、水分は室温で結露し、捕集される。
- 15 そして、水分発生炉本体の起動時の応答性測定に際してはマスフローコントローラ $MFC_1 \sim MFC_3$ によって H_2 、 O_2 及び N_2 の流量をあらかじめ下記のケース1、ケース2、及びケース3の各流量値に、また、水分発生炉本体の停止時の応答性測定に際しては、ケース4及びケース5の各流量値に夫々設定した。

- 20 ケース1 H_2 1000 sccm + O_2 600 sccm、 N_2 1000 sccm
- ケース2 H_2 1000 sccm + O_2 1000 sccm、 N_2 1000 sccm
- ケース3 H_2 500 sccm + O_2 600 sccm、 N_2 1000 sccm
- 25 ケース4 H_2 1000 sccm + O_2 600 sccm、 N_2 1000 sccm

ケース5 H_2 1 0 0 0 s c c m + O_2 6 0 0 s c c m、 N_2 1 5 0 0 0
s c c m

5 1 5 2 3
まず、起動時の応答性を測定する前記ケース1、ケース2及びケース3に
あっては、バルブ $V_1 \sim V_3$ の切換操作によって O_2 と H_2 を同時に供給し
た場合（曲線Jの部分）、 H_2 の供給を1秒間遅らせた場合（曲線Kの部分）
、 H_2 の供給を2秒間遅らせた場合（曲線Lの部分）及び H_2 の供給を3
秒間遅らせた場合（曲線Mの部分）の夫々について、吸引バルブSVの開閉
制御によって測定インターバル（測定時間）を1秒間として、Q-m a sに
より発生水分内の H_2 、 O_2 、 H_2O 及び N_2 の濃度を測定した。

10 15
また、Q-m a sとしては、日本真空技術（株）のMSQ-150Aを用
いた。Q-m a sを用いた場合、雰囲気中に水分が存在すると、分解して水
素のバックグラウンドは上昇する。そのため、精度は良くないが、0.1%
以上の水素の変化は測定できるため、今回の測定目的には十分である。

尚、前記測定に於いて反応炉本体1の作動を停止する場合には、 O_2 と H_2
2の供給を同時に停止するようにしている。

また、 N_2 はページ用のガスであり、 O_2 の供給開始と同時にバルブ V_3
を閉鎖して N_2 の供給を停止すると共に、 H_2 及び O_2 の供給停止と同時に
バルブ V_3 を開放し、 N_2 を系内へ供給するようにしている。

更に、各バルブ $V_1 \sim V_3$ はフルオープン又はフルクロズの切換制御を
20 行っており、その結果、 O_2 、 H_2 及び N_2 の各立上がり及び立下りは比
較的急峻なものになっている。

図2は、水分発生炉本体の起動時の前記ケース1の条件下に於けるQ-m
a sの測定結果を示すものであり、同様に図3はケース2の条件下の、また
図4はケース3の条件下のQ-m a sの測定結果を示すものである。

25 図2乃至図4からも明らかなように、水分反応炉本体の起動時に H_2 の供
給を O_2 の供給より少なくとも2秒遅らせることにより、発生水分内の H_2
のピーク値 A_1 は起生しないことが判る（ O_2 過剰率の高い図3（ケース2

）及び図4（ケース3）の場合には、 H_2 供給の遅れ時間は約1秒でよいことが判る）。

尚、前記図2（ケース1）乃至図4（ケース3）の測定に於いては、バルブ $V_1 \sim V_3$ をフルクローズからフルオープン状態に急開し、 O_2 及び H_2 の立上りを急峻なものとしているが、マスフローコントローラ MFC_1 及び MFC_2 を用いて H_2 及び O_2 の供給量を徐々に増加させる所謂スロースタート方式とした場合には、前記発生水分内の H_2 のピーク値 A_1 はより低い値となる。その結果必要とする H_2 の供給の遅れ時間は、前記図2（ケース1）の場合の約2秒又は図3（ケース2）及び図4（ケース3）の場合の約1秒よりも、より短くすることが可能となる。

同様に、反応炉本体1の停止時の水分発生応答性を調べる前記ケース4及びケース5にあっては、バルブ $V_1 \sim V_3$ の切換操作によって水分発生炉本体の作動の停止時に、 H_2 の供給停止を O_2 の供給停止よりも2秒間早めた場合（曲線Nの部分）、5秒間早めた場合（曲線Oの部分）及び10秒間早めた場合（曲線Pの部分）の夫々について、吸引バルブSVの開閉制御によって測定インターバル（測定時間）を1秒間として、発生水分内の H_2 、 O_2 、 H_2O 及び N_2 を測定した。尚、バルブ $V_1 \sim V_3$ の切換操作の条件等は、前記反応炉起動時の水分発生応答特性の測定時と全く同一である。また、水分発生時には O_2 の供給により20秒遅れて H_2 を供給した。

図5及び図6は、水分発生炉本体の停止時の前記ケース4及びケース5の条件下に於ける $Q-mas$ の各測定結果を示すものであり、図5及び図6からも明らかなように、ページ用 N_2 流量が1000 sccmと比較的少ないケース4（図5）の場合には、 H_2 の供給を O_2 の供給より約2秒間早めることにより、水分発生停止時の発生水分内の H_2 のピーク値 A_2 がほぼ無視し得る値に低減することが判る。

これに対して、ページ用 N_2 流量が約15倍（15000 sccm）と比較的多いケース5（図6）の場合には、 H_2 と O_2 の反応時間の減少や H_2

と O_2 の流量が急激に数倍以上に増加して濃度が薄まることにより、両者が反応し難くなること等の理由により、反応炉本体1内に残留する H_2 と O_2 とがパージガス N_2 によって瞬時に未反応のまま発生水分内へ押し出されてくる。

- 5 そのため、このケース5の場合には、水素の供給停止を約5秒程度早める必要がある。

尚、 N_2 の供給は、 H_2 及び O_2 の場合と同様に、バルブ V_3 をフルクローズからフルオープン状態に急開して N_2 の立上りを急峻なものとしているが、マスフローコントローラMFC₃を用いて N_2 の供給量を徐々に増加させる所謂スロースタート方式とした場合には、前記発生水分内の H_2 のピーク値 A_2 はより低い値となる。その結果、前記水素の供給停止の早め時間（約5秒）は、より短かくてもよいことになる。

また、水分発生の停止時に於いては、 H_2 の供給を早目に停止しても、Si酸化膜付けに及ぼす悪影響は比較的少ない。何故なら、既にSiの外表面には水分酸化法によってSi酸化膜が膜付けされており、ドライ O_2 酸化による膜付けは殆んど起らないからである。

本願の発明は、上記Q-masを利用した水分発生応答特性の試験結果を基にして創作されたものであり、請求項1に記載の発明は、内部空間の壁面に白金コーティング皮膜を備えた反応炉本体内へ水素と酸素を供給し、白金の触媒作用によって水素及び酸素の反応活性を高めると共に、当該反応活性を高めた水素と酸素を水素混合ガスの発火温度よりも低い温度下で瞬時に反応させ、高温燃焼をすることなしに水分を発生させる半導体製造用水分の発生方法に於いて、水分発生の開始時に酸素の供給よりも遅れて水素の供給を開始するようにしたことを発明の基本構成とするものである。

25 請求項2に記載の発明は、請求項1の発明に於いて、酸素の供給開始から少なくとも1秒遅れて水素の供給を開始するようにしたものであり、また請求項3に記載の発明は、酸素の供給の開始から1秒～2秒間遅れて水素の供

給を開始するようにしたものである。

請求項 4 に記載の発明は、内部空間の壁面に白金コーティング皮膜を備えた反応炉本体へ水素と酸素を供給し、白金の触媒作用によって水素及び酸素の反応活性を高めると共に、当該反応活性を高めた水素と酸素を水素混合
5 ガスの発火温度よりも低い温度下で瞬時に反応させ、高温燃焼をすることなしに水分を発生させる半導体製造用水分の発生方法に於いて、水分発生の停止時に酸素の供給停止よりも前に水素の供給を停止するようにしたことを発明の基本構成とするものである。

請求項 5 に記載の発明は、請求項 4 の発明に於いて、酸素の供給停止より
10 少なくとも 2 秒前に水素の供給を停止するようにしたものである。

請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 又は請求項 4 の発明に於いて、反応炉本体の温度を、500℃以下に保持するようにしたものである。

請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 又は請求項 4 の発明に於いて、反応炉本体をステンレス鋼製とすると共に、白金コーティング皮膜を、反応炉本体
15 の内部空間の内壁面に形成した窒化物から成るバリアー皮膜の上に白金皮膜を固着したものとしたものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、水分発生応答性の試験装置の系統図である。

図 2 は、ケース 1 に於ける水分発生応答性の測定結果を示す線図である。

20 図 3 は、ケース 2 に於ける水分発生応答性の測定結果を示す線図である。

図 4 は、ケース 3 に於ける水分発生応答性の測定結果を示す線図である。

図 5 は、ケース 4 に於ける水分発生応答性の測定結果を示す線図である。

図 6 は、ケース 5 に於ける水分発生応答性の測定結果を示す線図である。

図 7 は、本発明の実施態様を示す説明図である。

25 図 8 は、本発明を適用する水分発生用反応炉の他の例を示す縦断面図である。

図 9 は、本発明を適用する水分発生用反応炉の更に他の例を示す縦断面図

である。

図10は、先願に係る水分発生用反応炉の縦断面図であり、本発明を適用する水分発生用反応炉の一例を示すものである。

5 図11は、図10の水分発生用反応炉に於ける水分発生反応率を示す曲線である。

図12は、酸素と水素を同時に図10の反応炉へ供給した際の起動及び停止時の水分発生応答性を示す曲線である。

発明を実施するための最良の形態

10 図7は本発明の実施の態様を示す説明図であり、本発明を適用する半導体製造用水分発生装置の系統図である。

図7に於いて H_2 は水素ガス、 O_2 は酸素ガス、 N_2 はパージ用の窒素ガス、 $MFC_1 \sim MFC_5$ はマスフローコントローラ、 $V_1 \sim V_7$ はバルブ、 $T1 \sim T6$ は温度測定用熱電対、 $CV_1 \sim CV_5$ はチェックバルブ、 $F_1 \sim F_3$ はフィルター、 H_1 、 H_2 はガス予熱コイル、 Mx_1 は $O_2 \cdot H_2$ 混合部、 Mx_2 は $O_2 \cdot$ 水混合部、1は水分発生用反応炉の反応炉本体、SMは半導体製造装置である。

15

前記反応炉本体1へ後述の如き方法により供給される H_2 と O_2 は1000 sccm : 500 sccm、1000 sccm : 600 sccm等の適宜の値に設定されており、通常は20% O_2 リッチの混合ガスが反応炉本体1へ供給される。

20

また、前記 O_2 及び H_2 の供給ガス圧は1.0~3.0 kg/cm²・g程度に、流量は $O_2 = 600$ sccm、 $H_2 = 1000$ sccm程度に夫々選定されており、約1000 sccmの水分が生成される。

前記ガス予熱コイル H_1 、 H_1' は混合ガス又は O_2 を約200℃以下の任意の温度に加熱するためのものである。

25

また、反応炉本体1は加熱用ヒータと必要に応じて冷却装置を備えており、反応炉本体1の作動運転中その温度が反応熱によって500℃を越えるこ

とは殆んど無いが、万一 500°C を越えた場合には冷却装置を作動させ、 500°C を越えないように温度コントロールされている。

更に、反応炉本体1の出口側近傍に設けた混合部 Mx_2 内に於ける混合体の温度は、管壁への H_2O の結露を防止するために常時約 120°C 程度に保持されており、必要に応じてヒータが備えられている。

尚、本実施態様では、 H_2 と O_2 をガス状で供給するようにしているが、液化水素と液化酸素を供給することも可能である。

又、 H_2 と O_2 を混合部 Mx_1 で予混合したうえ反応炉本体1へ供給しているが、 H_2 と O_2 を夫々単独で反応炉本体1内へ供給し、反応炉本体1内で混合するようにしてもよい。

更に、反応炉本体1からの水分に混合部 Mx_2 で O_2 を混合しているが、希釈ガスとしては O_2 の他に、不活性ガスや Si と SiO_2 の界面特性を良くするための N_2O 等が用いられることもある。

而して、本発明に於いては、前記水分発生用反応炉の反応炉本体1の起動に際し、マスフロコントローラ $\text{MFC}_1 \sim \text{MFC}_4$ や温度コントローラ等の設定を行なったあと、先ずバルブ V_2 、 V_5 、 V_7 を開に、バルブ V_1 、 V_3 、 V_4 、 V_6 を閉にして系内を窒素ガスによりパージする。

次に、バルブ V_2 、 V_5 及び V_7 を閉にすると同時に若しくは一定時間経過後に V_3 及び V_6 を開放し、系内へ先きに O_2 を供給する。

その後、所定の設定時間、望ましくは少なくとも1秒間遅れてバルブ V_1 を開放し、系内へ H_2 を供給する。

尚、水分発生用反応炉の反応炉本体1の起動時に H_2 の供給を O_2 の供給より遅らせるのは、前述の通り発生水分内に顕われる未反応 H_2 のピーク値 A_1 を押えるためであり、本発明で使用するような構造及び容量(約 1000 sccm)の水分発生用反応炉の反応炉本体1の場合には、前記遅れ時間を約1秒位に設定することにより、未反応 H_2 のピーク値 A_1 が無視し得る値になるからである。

また、マスフローコントローラMFC₁、MFC₂の調整等によりバルブV₁及びバルブV₂を開放したときに、H₂及びO₂が徐々に増加して所定流量に到達するような構成のガス供給系とした場合には、前記遅れ時間を1秒間以下の短時間にすることも可能となる。

- 5 一方、前記H₂の供給開始がO₂の供給開始より遅れ過ぎると、前述した如きシリコンのドライO₂酸化が起るので、当該H₂の供給開始の遅れ時間は酸素の供給開始から1秒間～2秒間位が最適である。

- 前記水分発生用反応炉の反応炉本体1の停止に際しては、先ずバルブV₁を閉鎖してH₂の供給を止め、その後所定の設定時間、望ましくは約2秒間
10 遅れてバルブV₃を閉鎖し、O₂の供給を止める。

- このように、H₂の供給を先きに停止することにより、発生水分中に顕われる反応炉停止時の未反応H₂のピーク値A₂が押えられ、バルブV₁、V₃の全閉—全開の切換操作による場合には、約2秒間早目にH₂の供給を停止することにより、前記H₂のピーク値A₂を無視し得る値にまで低減する
15 ことができる。

尚、前述した通り、N₂供給ラインのマスフローコントローラMFC₂を用いてN₂の供給量を徐々に増加させる所謂スロースタート方式とした場合には、前記発生水分内のH₂のピーク値A₁はより低い値となって好都合である。

- 20 また、反応炉本体1の停止の場合に於いては、O₂の供給停止がH₂の供給停止よりも大幅に遅れても、即ちH₂の供給を早目に止めても、前述の通りSi酸化膜の品質等に及ぼす影響は比較的少ない。従って、安全性の確保と云う観点からは、H₂の供給をより早めに停止した方が好都合である。しかし、この時間が長くなるとO₂の損失量が増大するため、前述の通りH₂
25 の供給停止から約2秒遅れてO₂の供給を停止するのが望ましい。

図7の実施態様に於いては、反応炉本体1として前記図10（第1実施例）で示したものを使用しているが、反応炉本体1としては、例えば図8（第

2実施例)や図9(第3実施例)に示す如き構成のものであってもよい。

図8(第2実施例)に於いて、1は反応炉本体、1aは内部空間、2、3は炉本体部材、2a・3aは底面、2c・3cは通路、4はガス供給用継手、4aはガス供給通路、5は水分ガス取出用継手、5aは水分出口通路、6はフィルタフランジ、7は反応炉取付け用ボルト、8はガス拡散用部材、9は入口側反射体、10はフィルタ、11はフィルタフランジのフィルタ受け片、12は出口側反射体、13は白金コーティング皮膜、Gは間隙通路であり、反応炉本体1は二個のほぼ同形態に形成されたステンレス鋼製炉本体部材2、3を気密状に溶接することにより、短円筒形に形成されている。

前記ガス拡散用部材8は入口側反射板9とフィルタ10と出口側反射体12等から形成されており、反応炉本体1の内部に配設されている。

即ち、入口側反射板9は短筒状のケース体9aと、ケース体9aの内側端面を閉鎖する反射板9bとから形成されており、ケース体9aの外周壁には透孔9cが形成されている。尚、当該入口側反射板9は炉本体部材2の底面のガス供給通路2cと対向する位置にこれと同軸状に配置され、これに溶接固着されている。また、前記フィルタ10は、約200 μ m以下の透孔を有するステンレス鋼製フィルタであり、本実施例では平均2 μ mのメッシュ状の透孔を有するフィルタが使用されている。尚、フィルタ10の外周縁にはステンレス鋼製のフィルタフランジ6が溶接されており、このフィルタフランジ6を介してフィルタ10は炉本体部材2、3へ溶接固定されている。

前記出口側体12は、厚さ約2mmのステンレス鋼(SUS316L)を用いて円形の部分球殻状(即ち円形の浅皿形)に形成されており、本体部材3の窪部3aの彎曲面と同じ曲率半径の彎曲面に仕上げられている。

また、当該出口側反射体12は、炉本体部材3の底面の水分ガス出口通路3cを中心としてこれに対向状に配置され、約1mmの間隔Gを保持した状態でその外周縁の4ヶ所に形成した支持片12aを介して、炉本体部材3の内側面へ溶接固着されている。

尚、上記図 8 の反応炉本体 1 は外径 134 mm ϕ 、厚さ約 70 mm、空間部の内容積約 390 cm³、触媒面の表面積約 139 cm² に夫々設定されており、1000 sccm を越える水分を生成することができる。

図 9（第 3 実施例）は、本発明を適用する更に他の反応炉本体 1 を示すものであり、両炉本体部材 2、3 の窪部 2 a、3 a の底面を平面状に形成すると共に、入口側反射体 9 と出口側反射体 12 としてステンレス鋼（SUS 316 L）製の円形の平板を使用し、反応炉本体 1 の厚み寸法をより小さくするようにしたものである。

尚、この水分発生用反応炉の反応炉本体 1 に於けるフィルタ 10 及び白金コーティング皮膜 13 等の構成は、前記図 8 の反応炉本体 1 の場合と同様であるため、ここではその説明を省略する。

また、図 9 では、入口側反射体 9 と出口側反射体 12 の直径をほぼ同一にしているが、出口側反射体 12 の直径を大きくして、約 90 mm 位にしてもよい。

更に、図 9 の水分発生用反応炉の反応炉本体 1 は外径 114 mm、厚さ約 31 mm、空間部容積約 86 cm³、触媒面積約 99 cm² に夫々設定されており、1000 sccm を越える水分を生成することができる。

請求項 1 及び請求項 4 の発明では、内部空間の壁面に白金コーティング皮膜を備えた反応炉本体 1 内へ水素と酸素を供給し、白金の触媒作用によって水素及び酸素の反応活性を高めると共に、当該反応活性を高めた水素と酸素を水素混合ガスの発火温度よりも低い温度下で瞬時に反応させ、高温燃焼をすることなしに水分を発生させる半導体製造用水分の発生方法に於いて、水分発生の開始時には酸素の供給よりも遅れて水素の供給を開始し、また水分発生の停止時には酸素の供給停止よりも早目に水素の供給を停止する構成としている。

その結果、反応炉本体の起動及び停止時に発生水分内に顕われる未反応水素がほぼ無視できる程度にまで減少させることができ、シリコン酸化炉等の

半導体製造装置の安全性が著しく向上する。

また、請求項 2 及び請求項 3 の発明に於いては、反応炉本体の起動時に於ける安全性をより一層確実に高めることができると共に、未反応酸素の供給量が押えられることによりドライ O_2 酸化による Si 酸化膜付け等が防止で

5 き、Si 酸化膜の品質の悪化を防止することができる。

更に、請求項 5 の発明に於いては、反応炉本体停止時の安全性を確保しつつ酸素の消費量を有効に減らすことができ、大幅な省資源が可能となる。

加えて、請求項 6 の発明に於いては、水素と酸素の混合ガスが高温燃焼をするのを防止することができ、安全な状態で半導体製造用水分を発生させることができる。

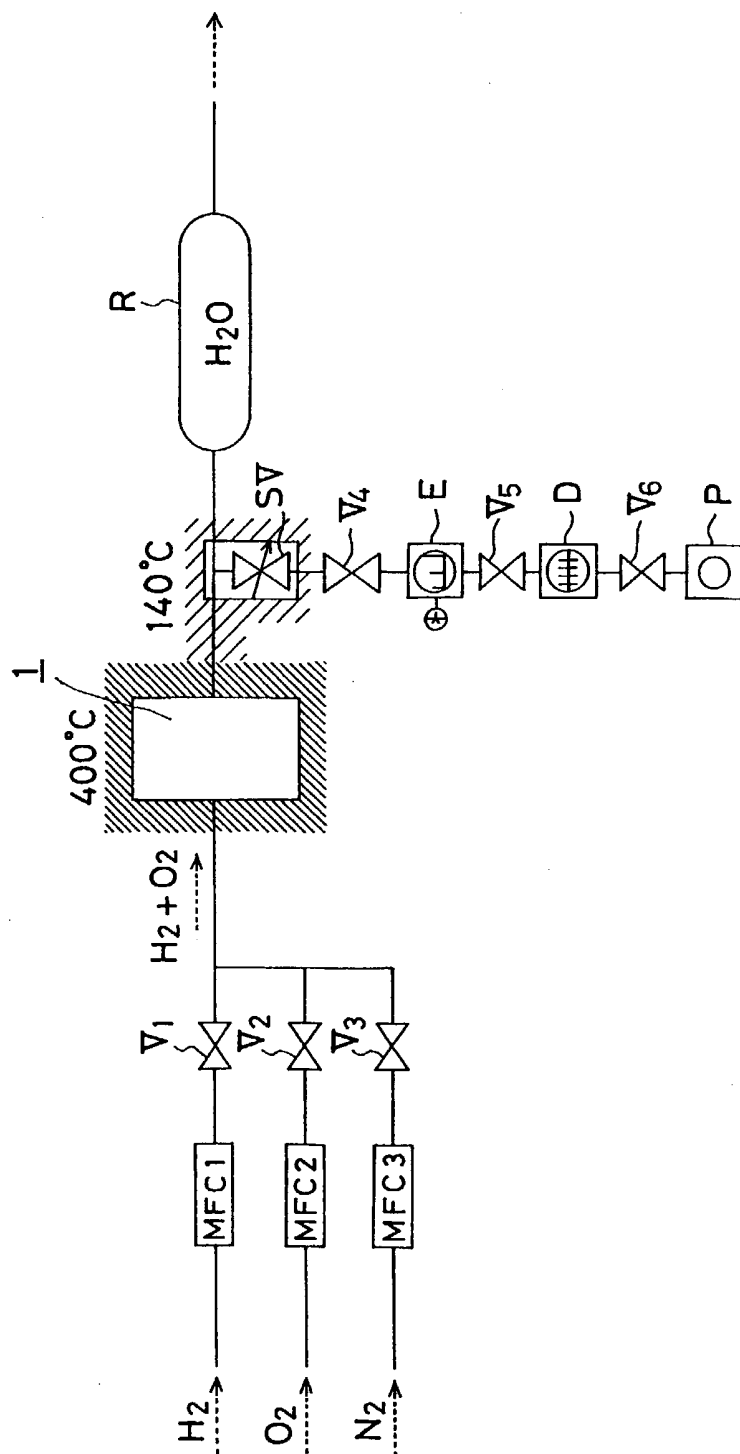
10

また、請求項 7 の発明に於いては、反応炉本体の内部空間の壁面に形成した白金コーティング皮膜の壁面からの剥離や触媒性能の劣化が少なくなり、白金コーティング皮膜の寿命が大幅に伸びることになる。

請求の範囲

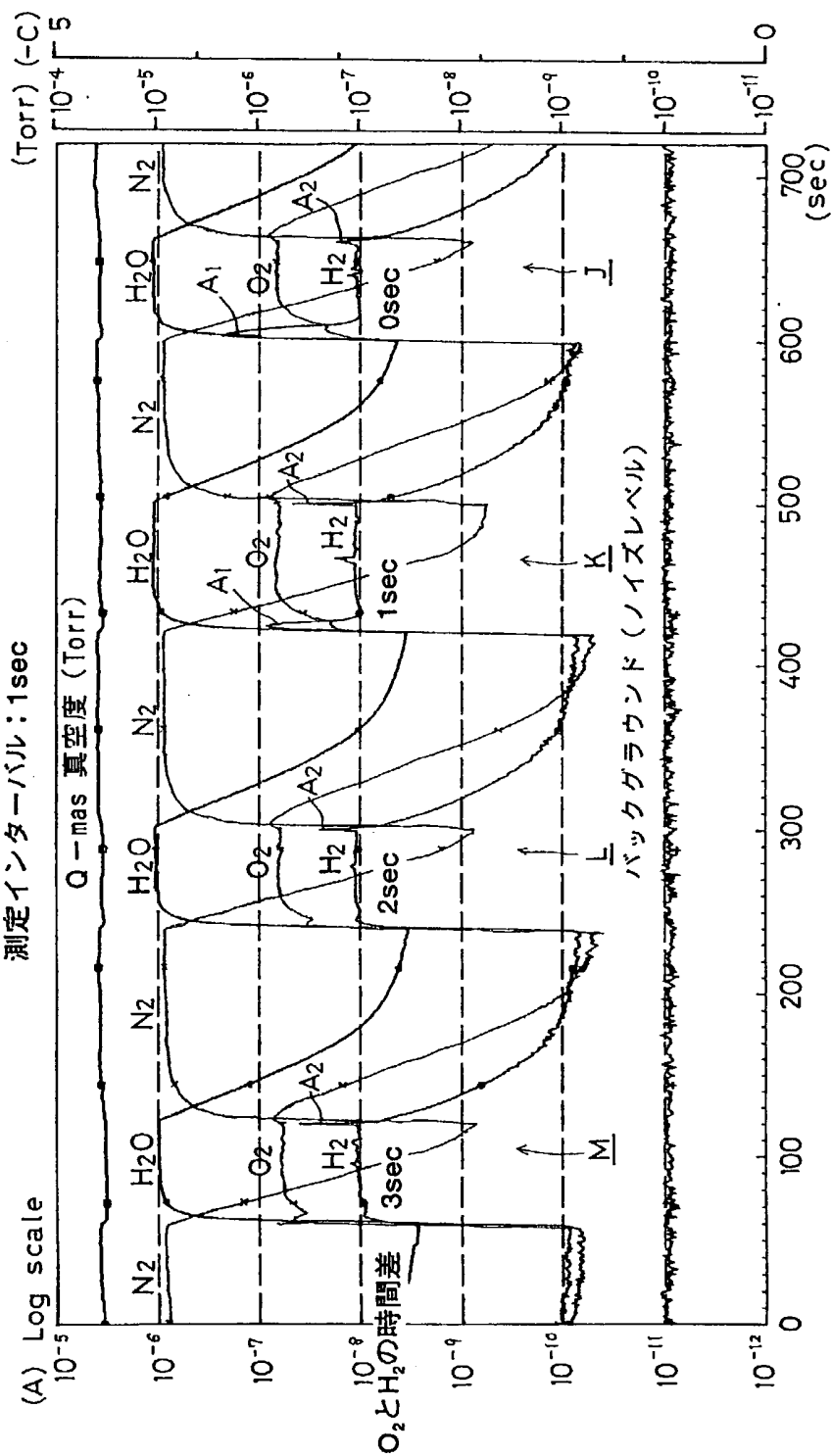
1. 内部空間の壁面に白金コーティング皮膜を備えた反応炉本体内へ水素と酸素を供給し、白金の触媒作用によって水素及び酸素の反応活性を高めると共に、当該反応活性を高めた水素と酸素を水素混合ガスの発火温度よりも低い温度下で瞬時に反応させ、高温燃焼をすることなしに水分を発生させる半導体製造用水分の発生方法に於いて、水分発生を開始時に酸素の供給よりも遅れて水素の供給を開始するようにしたことを特徴とする半導体製造用水分の発生方法。
2. 酸素の供給開始から少なくとも1秒遅れて水素の供給を開始するようにした請求項1に記載の半導体製造用水分の発生方法。
3. 酸素の供給の開始から1秒～2秒間遅れて水素の供給を開始するようにした請求項1又は請求項2に記載の半導体製造用水分の発生方法。
4. 内部空間の壁面に白金コーティング皮膜を備えた反応炉本体内へ水素と酸素を供給し、白金の触媒作用によって水素及び酸素の反応活性を高めると共に、当該反応活性を高めた水素と酸素を水素混合ガスの発火温度よりも低い温度下で瞬時に反応させ、高温燃焼をすることなしに水分を発生させる半導体製造用水分の発生方法に於いて、水分発生 of 停止時に酸素の供給停止よりも前に水素の供給を停止するようにしたことを特徴とする半導体製造用水分の発生方法。
5. 酸素の供給停止より少なくとも2秒前に水素の供給を停止するようにした請求項4に記載の半導体製造用水分の発生方法。
6. 反応炉本体の温度を500℃以下に保持するようにした請求項1又は請求項4に記載の半導体製造用水分の発生方法。
7. 反応炉本体をステンレス鋼製とすると共に、白金コーティング皮膜を、反応炉本体の内部空間の内壁面に形成した窒化物から成るバリアー皮膜の上に白金皮膜を固着したものとした請求項1又は請求項4に記載の半導体製造用水分の発生方法。

1



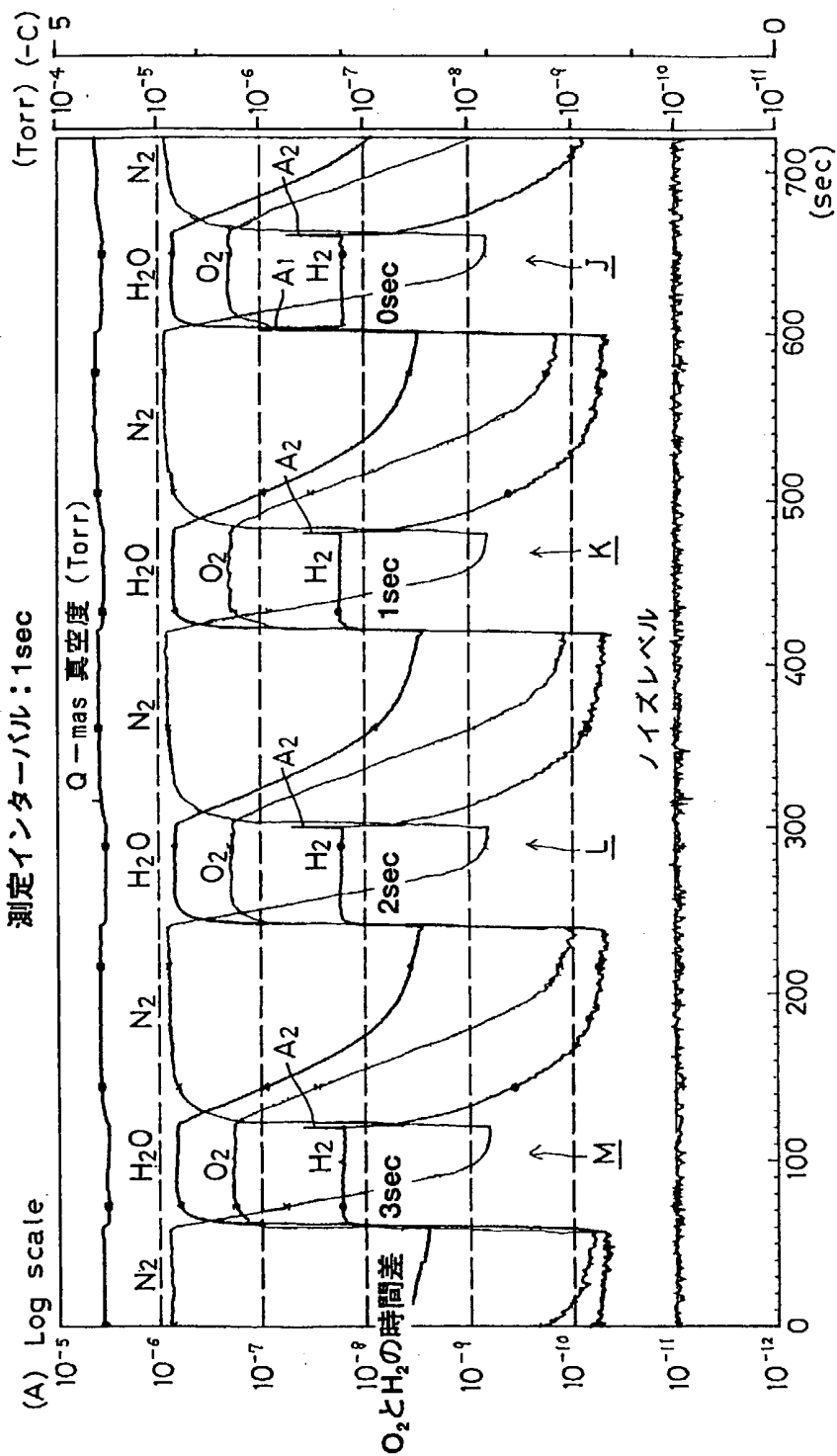
☒ N

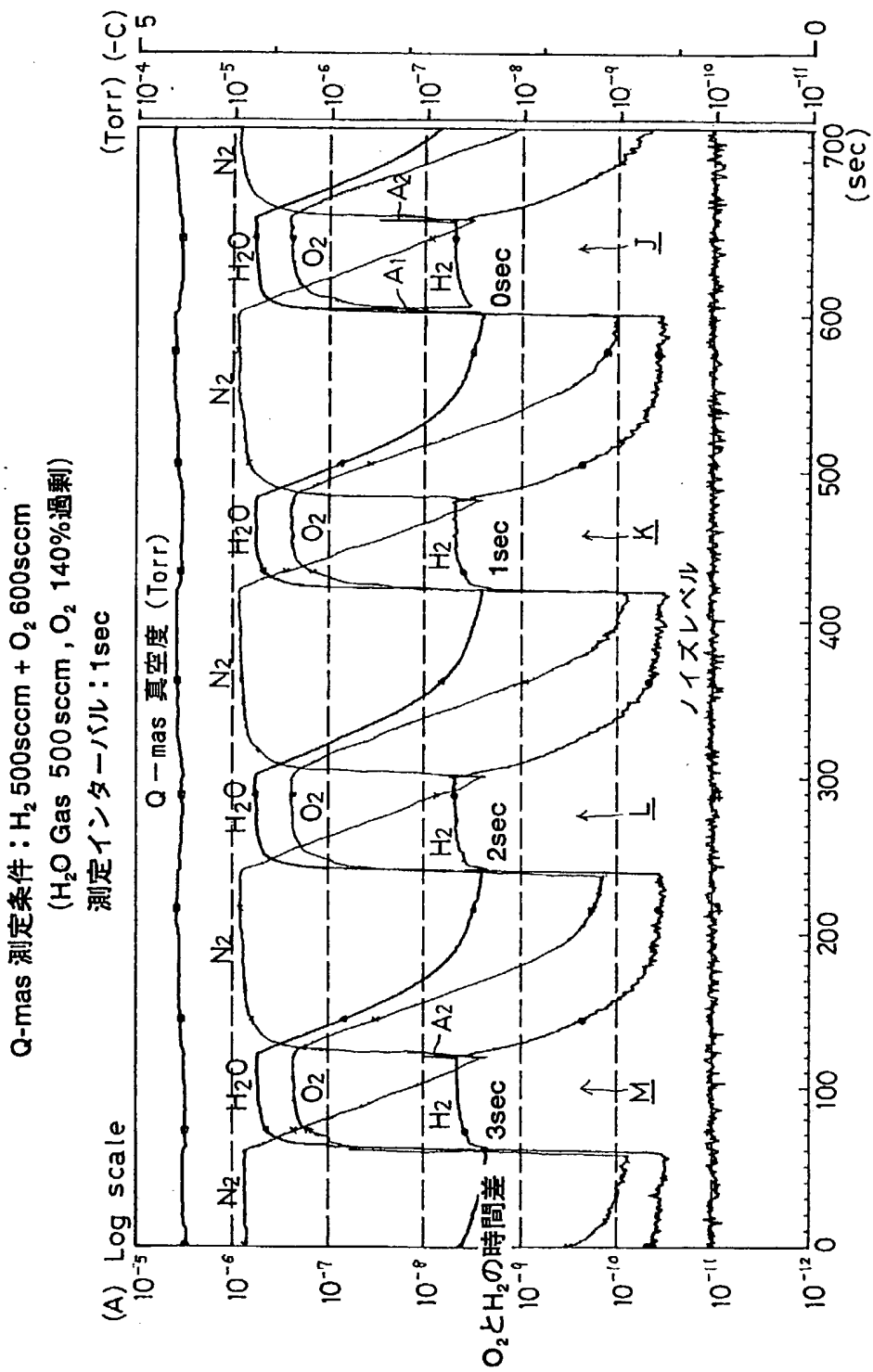
Q-mas 測定条件: H_2 1000sccm + O_2 600sccm
(H_2O Gas 1000sccm, O_2 20%過剰)
測定インターバル: 1sec



3

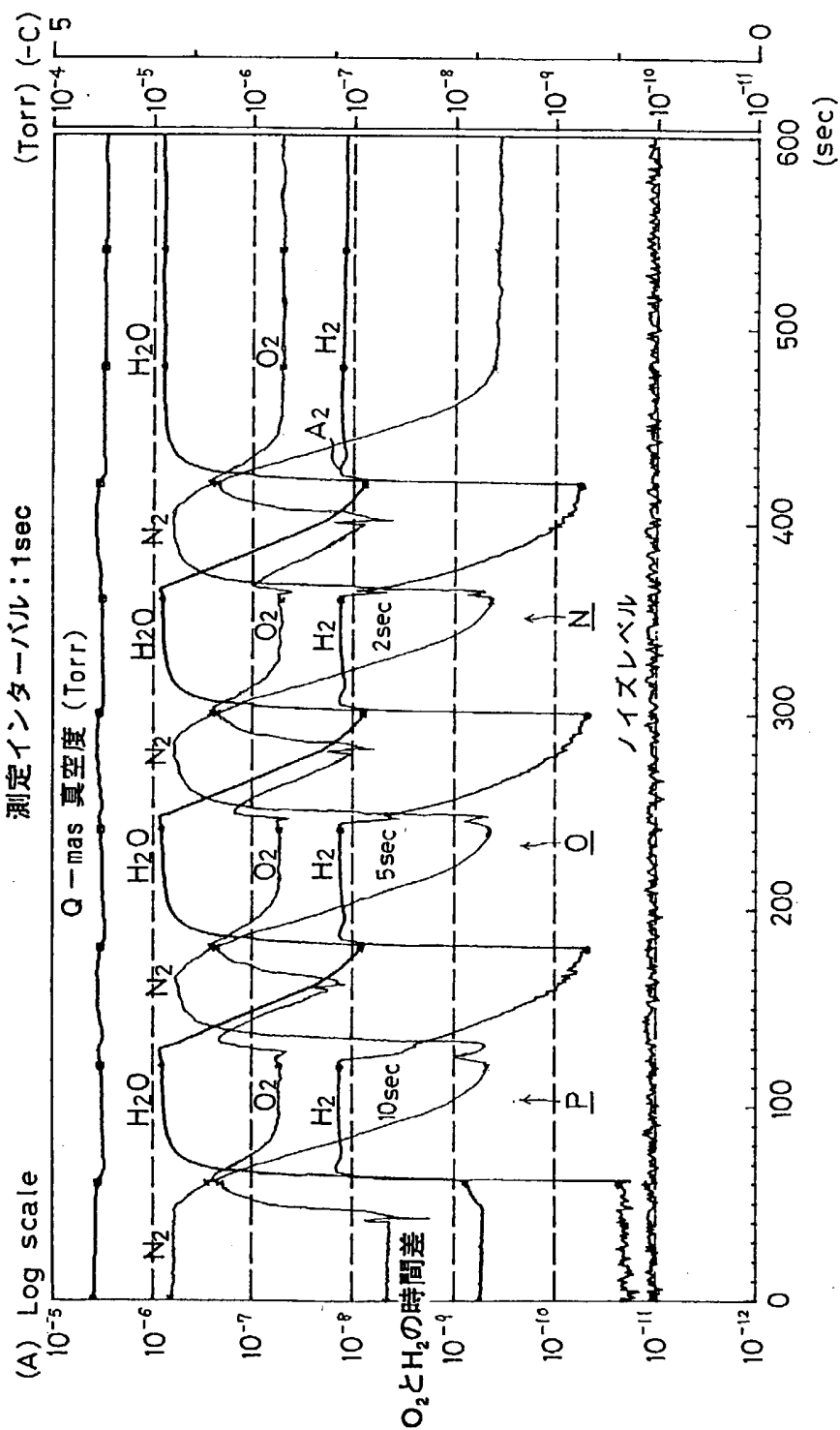
Q-mas 測定条件 : H_2 1000sccm + O_2 1000sccm
 (H_2O Gas 1000sccm, O_2 100%過剰)
 測定インターバル : 1sec



5

Q-mas 測定条件: H_2 1000sccm + O_2 600sccm
(H_2O Gas 1000sccm, O_2 20%過剰)
 N_2 1000sccm
測定インターバル: 1sec

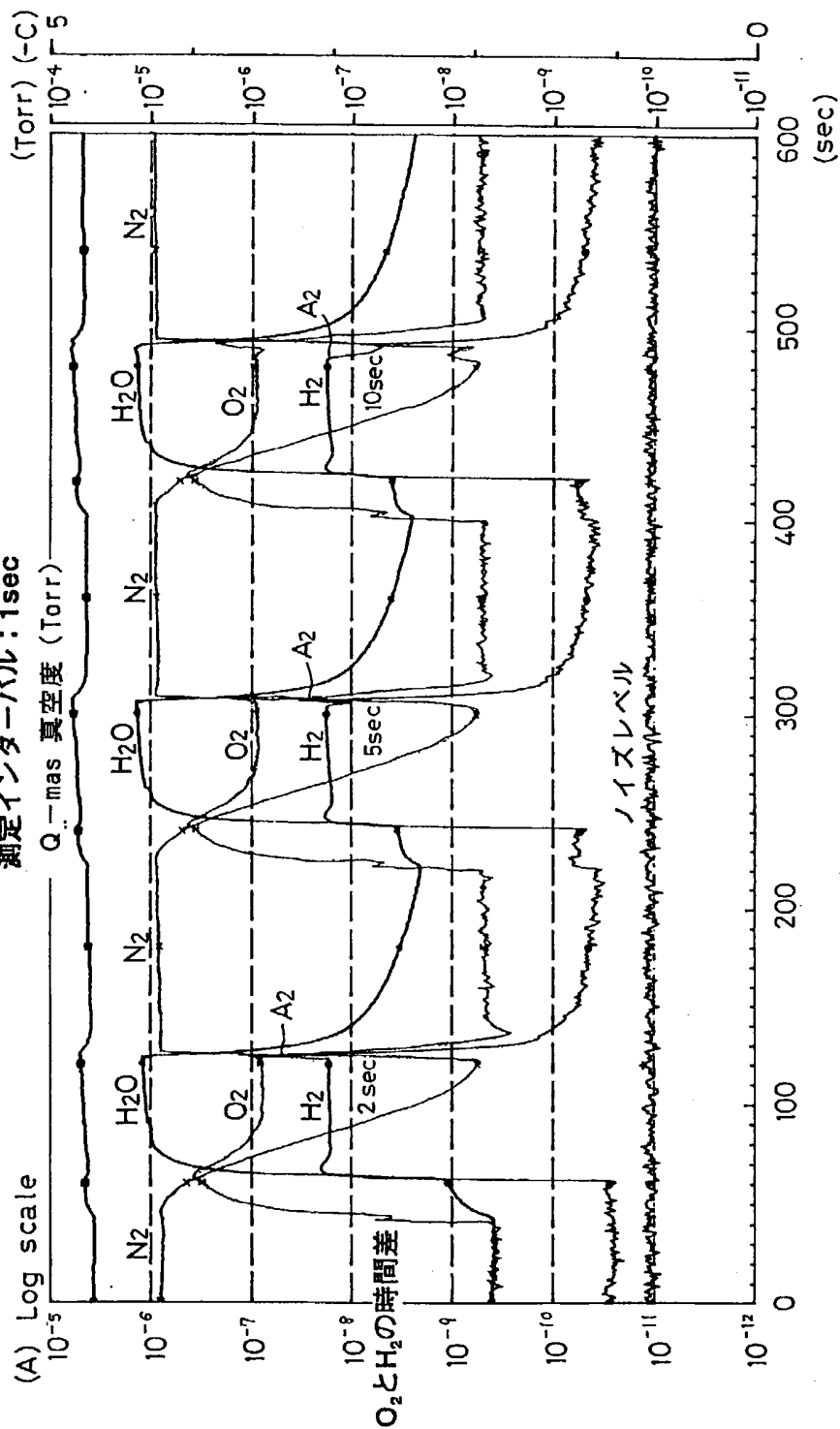


6

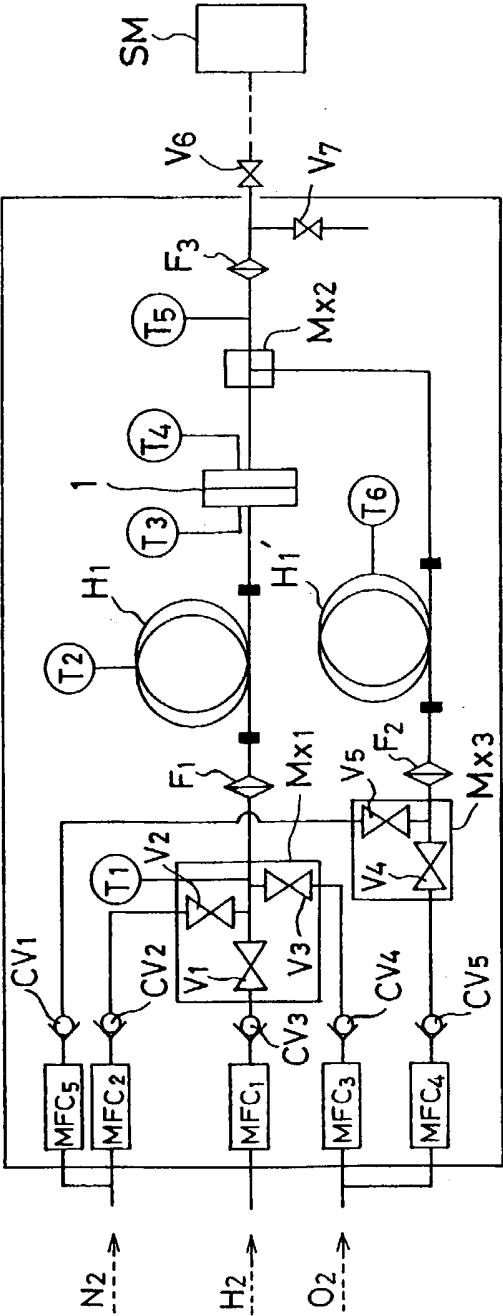
Q-mas 測定条件 : H_2 1000sccm + O_2 600sccm
(H_2O Gas 1000sccm)
 N_2 15000 sccm


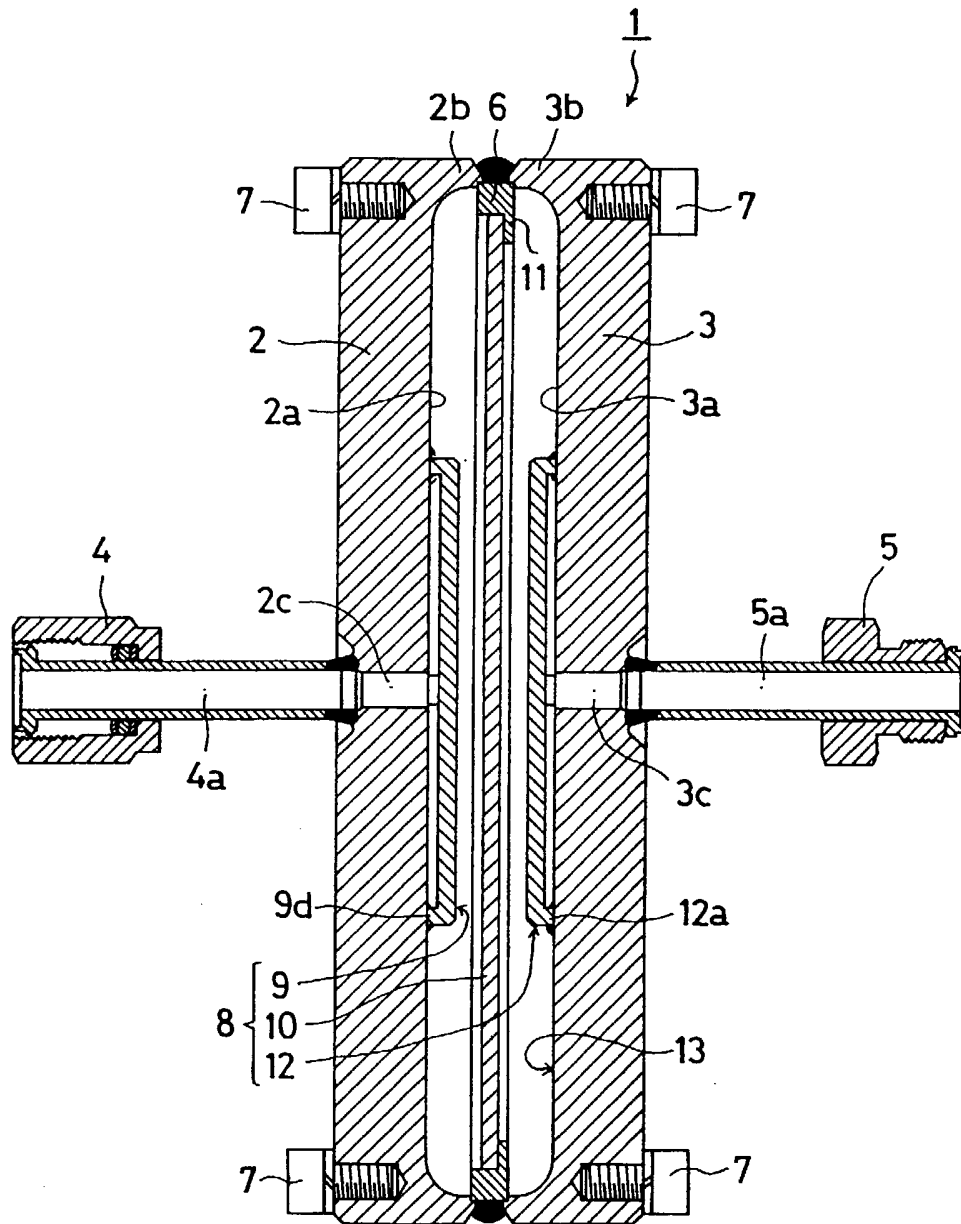
測定インターバル : 1sec

Q-mas 真空度 (Torr)



7



 9

10

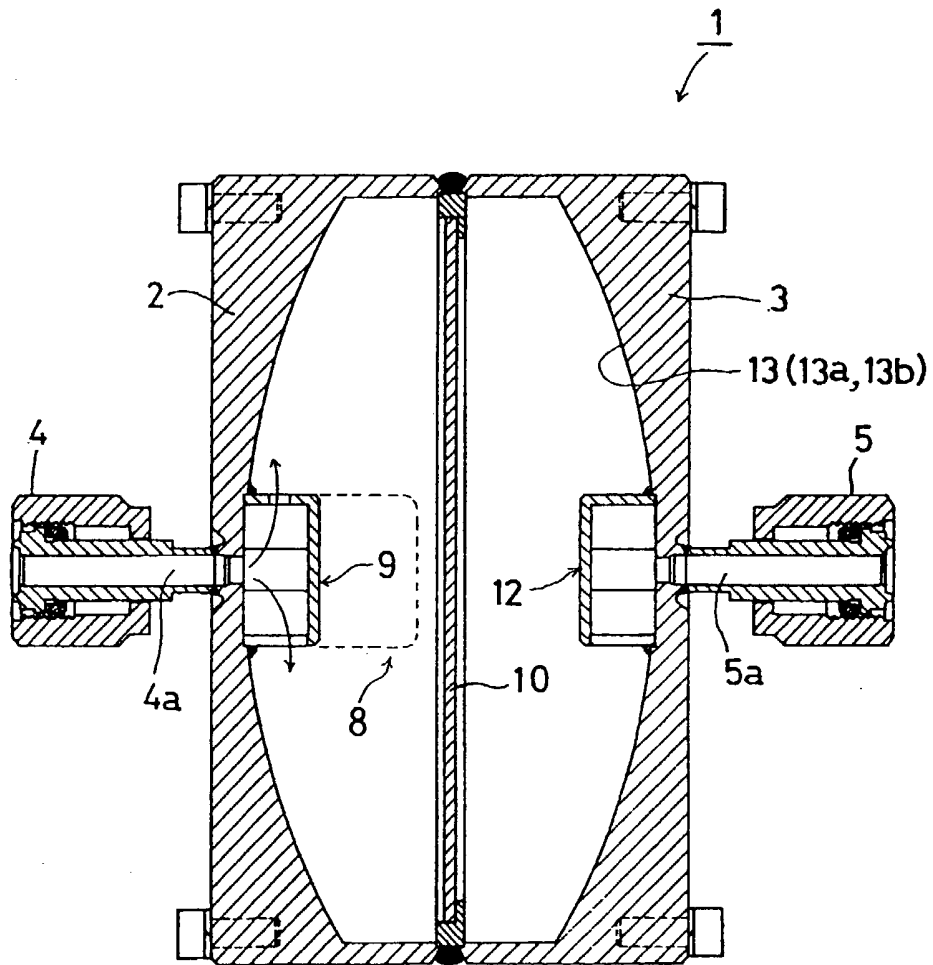
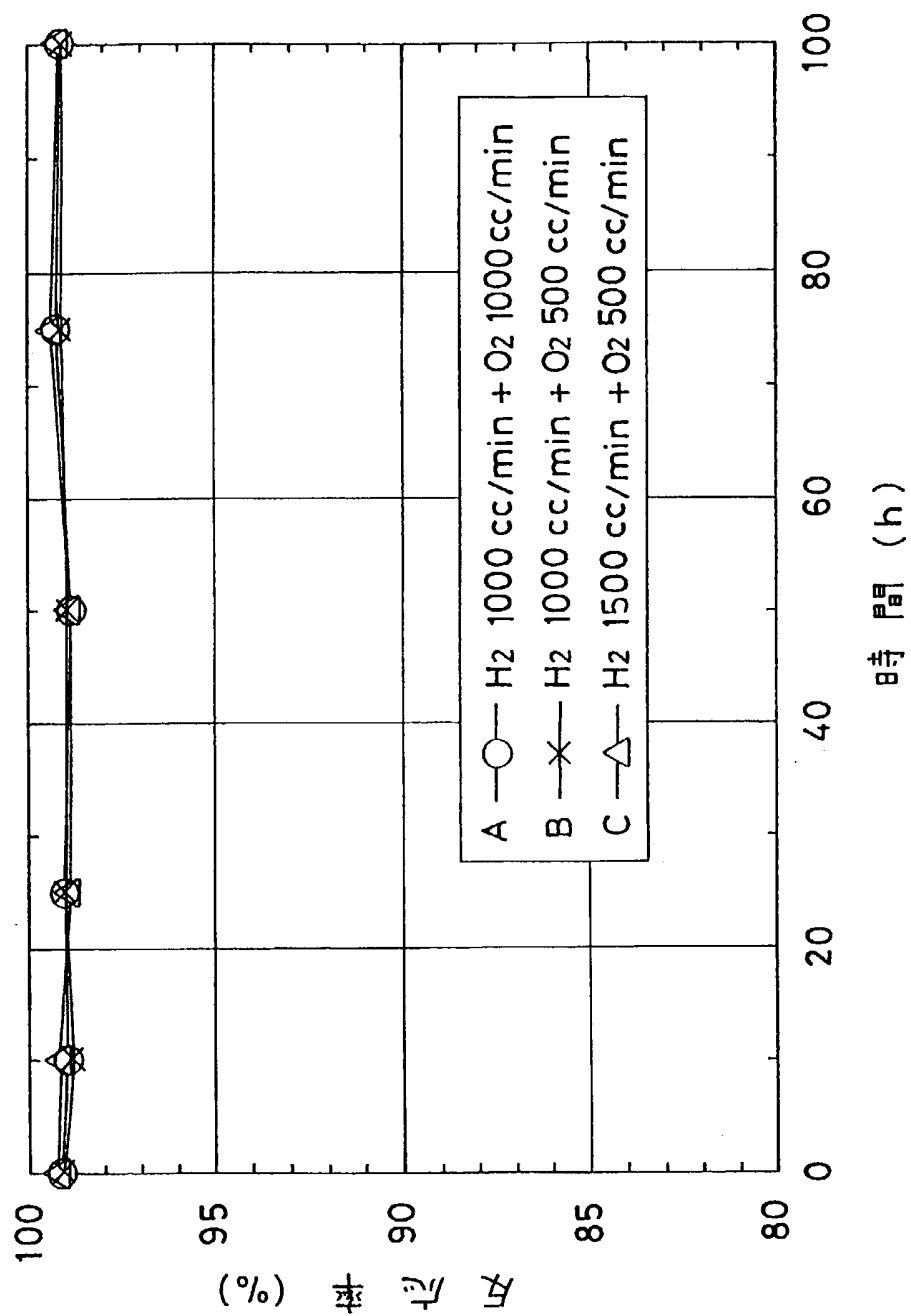
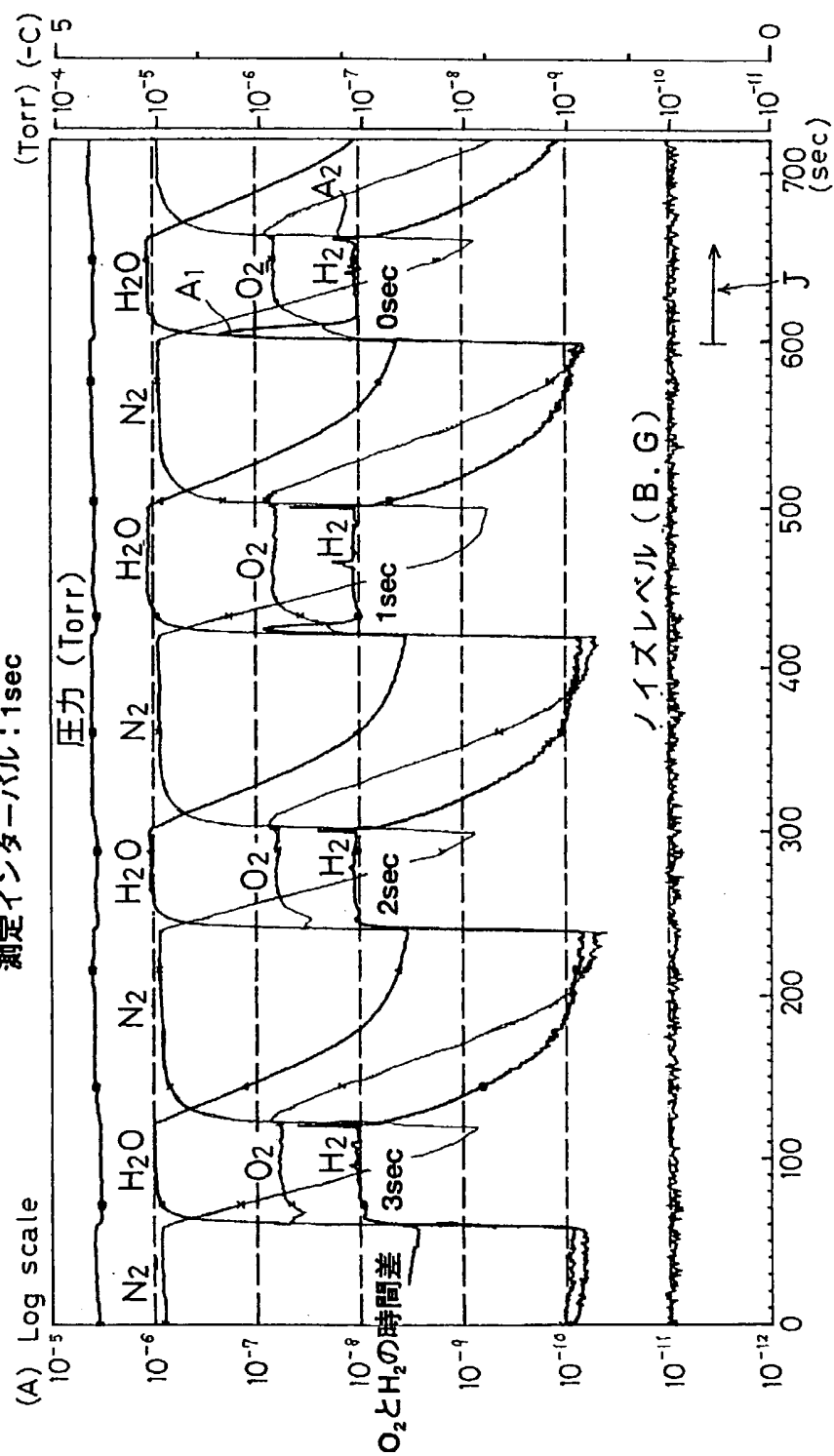


図 11



12

Q-mas 測定条件: H_2 1000sccm + O_2 600sccm
(H_2O Gas 1000sccm, O_2 20%過剰)
測定インターバル: 1sec



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C01B5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C01B5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-115903, A (Tadahiro Omi), 26 April, 1994 (26. 04. 94), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 10-7403, A (Tadahiro Omi), 13 January, 1998 (13. 01. 98), Claims & WO, 94/7795, A1 & EP, 666237, A1	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 7 September, 1998 (07. 09. 98)

Date of mailing of the international search report
 22 September, 1998 (22. 09. 98)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C01B5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C01B5/00.

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-115903, A (大見忠広) 26. 4月. 1994 (26. 04. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 10-7403, A (大見忠広) 13. 1月. 1998 (1 3. 01. 98) 特許請求の範囲&WO, 94/7795, A1 & E P, 666237, A1	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 09. 98

国際調査報告の発送日

22.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 前田仁志

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

4G

9157